



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 198 40 842 A 1

⑯ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 25 C 5/02**  
B 22 F 9/16  
C 01 G 1/02

⑯ Aktenzeichen: 198 40 842.0  
⑯ Anmeldetag: 7. 9. 1998  
⑯ Offenlegungstag: 9. 3. 2000

⑯ Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑯ Erfinder:  
Hempelmann, Rolf, Prof. Dr., 66386 St Ingbert, DE;  
Natter, Harald, Dr., 66117 Saarbrücken, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑯ Elektrochemische Herstellung amorpher oder kristalliner Metalloxide mit Teilchengrößen im Nanometerbereich

⑯ Verfahren zur Herstellung amorpher und/oder kristalliner Oxide von Metallen der dritten bis fünften Hauptgruppe oder der Nebengruppen des Periodensystems, die mittlere Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 500 nm haben, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem organischen Elektrolyten gelöste Ionen dieser Metalle in Gegenwart eines Oxidationsmittels unter Verwendung einer Kathode und einer Anode an der Kathode elektrochemisch reduziert. Als Oxidationsmittel dient vorzugsweise Luftsauerstoff. Die Metallionen können durch Auflösen einer Anode oder durch Salzzugabe in den Elektrolyten eingebracht werden.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung amorpher und/oder kristalliner Oxide von Metallen der dritten bis fünften Hauptgruppe oder der Nebengruppen, die mittlere Teilchendurchmesser im Nanometerbereich haben. Hierunter wird im Sinne dieser Erfindung der Bereich von etwa 1 bis etwa 500 Nanometer verstanden. Insbesondere haben die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren amorphen oder kristalline Metalloxide Teilchendurchmesser im Bereich von etwa 5 bis etwa 100 Nanometer. Derartige Metalloxide können unterschiedliche technische Verwendung finden: als Dielektrika für miniaturisierte Vier-schichtkondensatoren, als Katalysatoren, als Zusätze in Farben und in Kosmetika, als Zusätze zu Kunststoffen, um diese gegen thermische oder photochemische Zersetzung zu stabilisieren und/oder ihre dielektrischen und/oder magnetischen Eigenschaften zu verändern, und als Poliermittel.

Metalloxide mit Teilchendurchmessern im Nanometerbereich können beispielsweise dadurch erhalten werden, daß man Alkoxide der Metalle in einem nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmittel löst, unter Verwendung geeigneter Tenside eine Emulsion dieser Lösung in Wasser herstellt, bei der die emulgierten Tröpfchen des Lösungsmittels Durchmesser im Nanometerbereich haben, und die Metallalkoxide zu den Oxiden hydrolysiert. Die Nachteile dieses Verfahrens liegen insbesondere darin, daß die Metallalkoxide teure Ausgangsstoffe darstellen, daß zusätzlich Emulgatoren verwendet werden müssen und daß die Herstellung der Emulsion mit Tröpfchengrößen im Nanometerbereich einen aufwendigeren Verfahrensschritt darstellt.

Weiterhin ist es bekannt, Metallpartikel (nicht Metall-oxidpartikel!) mit einer Teilchengröße unter 30 nm dadurch herzustellen, daß man geeignete Metallsalze in Gegenwart eines Stabilisators und ggf. unter Zusatz eines Leitsalzes in organischen Lösungsmitteln oder in deren Gemischen mit Wasser kathodisch reduziert. Anstelle des Auflösens von Metallsalzen in dem Elektrolyten kann man die kathodisch zu reduzierenden Metallionen auch dadurch in Lösung bringen, daß man Anoden aus den entsprechenden Metallen verwendet, die sich während der Elektrolyse auflösen. Ein solches Verfahren ist beschrieben in der DE-A-44 43 392.

Aus der DE-A-44 08 512 ist weiterhin ein Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Metallkolloiden bekannt, bei dem man ein oder mehrere Metalle der IV., VII., VIII. und I.b Gruppe des Periodensystems anodisch in Gegenwart eines Leitsalzes in aprotischen organischen Lösungsmitteln löst und kathodisch in Gegenwart von Stabilisatoren zu kolloidalen Metallösungen oder redispersierbaren Metallkolloidpulvern mit einer Teilchengröße unter 30 nm reduziert. Dabei können das Leitsalz und der Stabilisator identisch sein. Führt man die kathodische Reduktion in Gegenwart geeigneter Träger durch, so schlagen sich die Metallkolloide auf diesen Trägern nieder.

Weiterhin ist es gemäß dem Chemical Abstracts Referat 110 : 65662 möglich, feinteiliges Zirkonoxidpulver dadurch herzustellen, daß man in einer Lösung von Zirkonylnitrat auf elektrochemischem Wege eine Base erzeugt, durch die das Zirkonylnitrat unter Abscheidung von hydratisiertem Zirkonoxid hydrolysiert wird. Durch Calcinierung kann aus dem hydratisierten Zirkonoxid kristallines Zirkonoxid erhalten werden. Gemäß dem Chemical Abstracts Referat 114 : 31811 lassen sich Mischoxide von Eisen, Nickel und Zink dadurch herstellen, daß man aus Metallsalzlösungen ein Hydroxidgemisch dieser Metalle elektrochemisch aussäßt und die isolierten Hydroxide zu den Mischoxiden calciniert.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein neues Verfah-

ren zur Verfügung zu stellen, um amorphe und/oder kristalline Oxide von Metallen bzw. Mischoxide von mehreren Metallen herzustellen, die mittlere Teilchendurchmesser im Bereich von etwa 1 bis etwa 500 nm haben.

5 Die Erfindung betrifft demnach ein Verfahren zur Herstellung amorpher und/oder kristalliner Oxide von Metallen der dritten bis fünften Hauptgruppe oder der Nebengruppen des Periodensystems, die mittlere Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 500 nm haben, dadurch gekennzeichnet, daß 10 man in einem organischen Elektrolyten gelöste Ionen dieser Metalle in Gegenwart eines Oxidationsmittels unter Verwendung einer Kathode und einer Anode an der Kathode elektrochemisch reduziert.

In diesem Verfahren ist der mittlere Teilchendurchmesser 15 durch Variation der Temperatur des Elektrolyten, der elektrischen Spannung bzw. Stromstärke sowie durch die Art des fakultativ zu verwendenden Leitsalzes einstellbar. Vorzugsweise führt man das Verfahren derart durch, daß die erhaltenen Metalloxide mittlere Teilchendurchmesser im Bereich 20 von etwa 5 bis etwa 100 nm haben.

Nach diesem Verfahren lassen sich nur solche Metalloxide herstellen, die bei einer Temperatur unter etwa 100°C nicht mit Feuchtigkeit zu Hydroxiden reagieren. Demnach eignet sich das Verfahren nicht zur Herstellung von Oxiden 25 von Alkali- oder Erdalkalimetallen. Es ist insbesondere geeignet zur Herstellung von Oxiden von solchen Metallen, die bei Temperaturen unterhalb von etwa 100°C von Luftsauerstoff oxidiert werden. Bei Verwendung derartiger Metalle kann das erfindungsgemäße Verfahren bei Temperaturen unter 100°C unter Verwendung von Luft als Oxidationsmittel durchgeführt werden. Dies erlaubt eine technisch wenig aufwendige Verfahrensführung. Das Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung amorpher und/oder kristalliner Oxide von Ti, Zr, Cr, Mo, Fe, Co, Ni und Al.

35 Als organischen Elektrolyt wählt man vorzugsweise eine Substanz, die im Temperaturbereich zwischen etwa -78°C und etwa +120°C bei Normaldruck flüssig ist. Insbesondere wählt man vorzugsweise eine Substanz, die im Temperaturbereich zwischen etwa 0 und etwa 60°C bei Normaldruck flüssig ist. Vorzugsweise wählt man den organischen Elektrolyt aus aus Alkoholen, Ketonen, Ethern, Nitrilen und aromatischen Verbindungen, wobei solche bevorzugt sind, die in den genannten Temperaturbereichen flüssig sind. Als Elektrolyt eignen sich insbesondere Tetrahydrofuran, Aceton, Acetonitril, Toluol und deren Mischungen mit Alkoholen.

40 Je nach herzstellendem Metalloid kann es günstig sein, wenn der Elektrolyt geringe Mengen an Wasser enthält. Beispielsweise kann der Wassergehalt des organischen Elektrolyten im Bereich von etwa 0,01 bis etwa 2 Gew.-% und insbesondere im Bereich von etwa 0,05 bis etwa 1 Gew.-% liegen, wobei sich die Prozentangaben auf die Gesamtmenge des organischen Elektrolyten und des Wassers beziehen.

45 Sollte der Elektrolyt nicht von sich aus eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit aufweisen oder dadurch erhalten, daß man in ihm Salze derjenigen Metalle auflöst, deren Oxide man herstellen will, ist es empfehlenswert, in dem Elektrolyten ein Leitsalz aufzulösen. Hierbei können die gängigen Leitsalze verwendet werden, die man üblicherweise einsetzt, um den genannten Elektrolyten eine für elektrochemische Prozesse ausreichende elektrische Leitfähigkeit zu verleihen. Als solche Leitsalze eignen sich beispielsweise im Elektrolyten lösliche Hexafluorophosphate, Sulfonate, Acetylacetone, Carboxylate und insbesondere quaternäre Phosphonium- und/oder Ammoniumsalze mit organischen Resten am Phosphor bzw. am Stickstoff. Vorzugsweise setzt man quaternäre Ammoniumverbindungen ein, die Aryl- und/oder Alkylgruppen am Stickstoff tragen und

vorzugsweise als Halogenide vorliegen. Ein besonders geeignetes Beispiel ist Tetrabutylammoniumbromid.

Dabei arbeitet man vorzugsweise in einem Temperaturbereich, bei dem das Leitsalz in dem organischen Elektrolyten in ausreichendem Maße löslich ist. Vorzugsweise führt man das erfundungsgemäße Verfahren so durch, daß der organische Elektrolyt eine Temperatur im Bereich von etwa 30 bis etwa 50°C hat. Verwendet man Tetrahydrofuran als Elektrolyt und Tetrabutylammoniumbromid als Leitsalz, ist es dabei vorzuziehen, bei Temperaturen oberhalb von 35°C, beispielsweise im Bereich zwischen 35°C und 40°C zu arbeiten.

Die Leitsalze haben den zusätzlichen Effekt, daß sie die entstehenden Oxidpartikel vor Agglomeration schützen. Hierdurch kann eine sehr enge Teilchengrößenverteilung erreicht werden. Wie in einem nachfolgenden Ausführungsbeispiel beschrieben, läßt sich so beispielsweise Zirkondioxid mit einer volumengemittelten Kristallitgröße von 8 nm herstellen, wobei die Teilchengrößenverteilung, ausgedrückt als logarithmische Normalverteilung, einen Sigma-Wert von 1,29 aufweist. Legt man keinen Wert auf eine enge Teilchengrößenverteilung, kann man auf Zusatz der Leitsalze verzichten, wenn der Elektrolyt aufgrund der gelösten Salze des als Oxid abzuscheidenden Metalls eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit aufweist.

Erfundungsgemäß entstehen die Metalloxide dadurch, daß man die Ionen der Metalle in Gegenwart eines Oxidationsmittels an einer Kathode elektrochemisch reduziert. Das am einfachsten einzusetzende Oxidationsmittel, dessen Verwendung demnach bevorzugt ist, ist der Sauerstoff der Luft. Demnach führt man das Verfahren vorzugsweise so durch, daß man während der elektrochemischen Reduktion der Metallionen Luft in den Elektrolyten einleitet. Erwünschtes kann auch mit Sauerstoff angereicherte Luft oder weitgehend reiner Sauerstoff in den Elektrolyten eingeleitet werden. Weitere geeignete, jedoch weniger bevorzugte Oxidationsmittel sind Wasserstoffperoxid, organische oder anorganische Peroxoverbindungen oder Oxoanionen der Halogene Chlor, Brom oder Jod, bei denen das Halogen eine Oxidationsstufe zwischen +1 und +5 aufweist. Bei der Verwendung stärkerer Oxidationsmittel als Luftsauerstoff ist jedoch darauf zu achten, daß keine Peroxidbildung mit dem Elektrolyten eintritt.

Die elektrische Gleichspannung zwischen Kathode und Anode stellt man vorzugsweise so ein, daß bei einer Anoden- und Kathodenfläche von jeweils 800 mm<sup>2</sup> ein Stromfluß in der Größenordnung von etwa 5 bis etwa 100 mA, insbesondere im Bereich von etwa 10 bis etwa 50 mA eintritt. Bei einem ausreichend leitfähigen Elektrolyten läßt sich dies dadurch erreichen, daß man zwischen Kathode und Anode eine elektrische Gleichspannung im Bereich von etwa 1 bis etwa 100 Volt anlegt.

Während der Durchführung des Verfahrens hält man den Elektrolyten vorzugsweise in möglichst starker Bewegung. Dies kann beispielsweise dadurch geschehen, daß man den Elektrolyten röhrt. Zusätzlich oder alternativ hierzu kann man den Elektrolyten mit Ultraschall durchstrahlen. Die Elektrolytbewegung und/oder das Durchstrahlen mit Ultraschall haben den Vorteil, daß die gebildeten Metalloxide nicht an der Kathode haften bleiben und diese mit einer isolierenden Schicht überziehen.

Die Ionen des Metalls oder derjenigen Metalle, deren Oxide bzw. Mischoxide man herstellen will, können auf unterschiedliche Weise in den Elektrolyten gelangen. Beispielsweise kann man eine Anode verwenden, die dasjenige Metall enthält, dessen Oxid hergestellt werden soll, und die sich während der Herstellung der Oxide anodisch auflöst. Die Anode kann also beispielsweise aus demjenigen Metall

bestehen, dessen Oxid man herstellen will. Oder man verwendet eine Anode aus einem inerten Material, die man mit demjenigen Metall überzogen hat, dessen Oxid man herstellen will. In letzterem Falle löst sich während der elektrochemischen Herstellung des Metalloxids das entsprechende Metall anodisch von der Anode ab.

Wünscht man ein Oxid nur eines Metalls herzustellen, verwendet man eine Elektrode, die nur aus diesem Metall besteht oder von ihm überzogen ist. Das erfundungsgemäße Verfahren erlaubt es aber auch, Mischoxide von verschiedenen Metallen herzustellen. Hierfür kann man entweder eine Anode verwenden, die aus diesen verschiedenen Metallen besteht oder mit ihnen überzogen ist. Alternativ kann man mit mehreren Anoden arbeiten, die aus jeweils verschiedenen Metallen bestehen oder mit diesen überzogen sind. Die letztere Vorgehensweise hat den Vorteil, daß man zwischen der Kathode und den verschiedenen Anoden unterschiedliche Spannungen anlegen kann, um den unterschiedlichen Lösungspotentialen der verschiedenen Metalle Rechnung zu tragen.

Das erfundungsgemäße Verfahren kann jedoch auch so durchgeführt werden, daß man eine inerte Anode verwendet und daß man ein Salz desjenigen oder Salze derjenigen Metalle in dem Elektrolyten auflöst, dessen Oxid oder deren Mischoxid hergestellt werden sollen. Selbstverständlich muß man hierbei Salze wählen, die in dem verwendeten Elektrolyten eine ausreichende Löslichkeit haben. Bei Verwendung von Tetrahydrofuran als Elektrolyt sind beispielsweise in der Regel Chloride oder Nitrate der jeweiligen Metalle geeignet.

Als Kathodenmaterial und gegebenenfalls Anodenmaterial wählt man vorzugsweise ein Material, das unter den gewählten Elektrolysebedingungen inert ist. Geeignet sind beispielsweise Elektroden aus Platin oder sonstigen Platinmetallen, Gold, Edelstahl, Titan oder Glaskohlenstoff.

Je nach Metall und Elektrolysebedingungen fallen die Oxide bzw. die Mischoxide in röntgenamorpher oder in kristalliner Form an. Sie zeigen also entweder ein Röntgenbeugungsdiagramm, das dem einer Flüssigkeit ähnelt und nur wenige breite Maxima aufweist (röntgenamorph, Abb. 1) oder das aus einzelnen deutlich abgesetzten Röntgenreflexen besteht (röntgenkristallin, Abb. 2, Abb. 3). Die erhaltenen röntgenamorphen oder röntgenkristallinen Metalloxide trennt man von dem Elektrolyten ab, was kontinuierlich oder chargenweise erfolgen kann. Das Abtrennen kann beispielsweise durch kontinuierliches oder diskontinuierliches Filtrieren oder Zentrifugieren erfolgen. Erforderlichenfalls wäscht man die abgetrennten Metalloxide, vorzugsweise mit dem als Elektrolyt verwendeten organischen Lösungsmittel, um eventuell vorhandene Salzreste zu entfernen. Anschließend werden die Metalloxide getrocknet, beispielsweise bei einer Temperatur im Bereich von 100°C.

Wünscht man, kristalline Metalloxide oder Mischoxide herzustellen und fallen diese nicht gleich bei der Elektrolyse in der erwünschten Form an, kann man die vom Elektrolyten abgetrennten Metalloxide thermisch nachbehandeln. Beispielsweise können sie dadurch in eine röntgenkristalline Form überführt werden, daß man sie bei einer Temperatur im Bereich zwischen etwa 300 und etwa 1200 und insbesondere zwischen etwa 400 und etwa 1000°C calciniert. Die Zeitspanne für die Calcination hängt von der Umwandlungsgeschwindigkeit der amorphen in die kristallinen Oxide ab und kann beispielsweise im Bereich zwischen etwa 5 Minuten und etwa 4 Stunden liegen. Je nach ausgewähltem Metalloid kann es dabei vorkommen, daß die Größe der Kristallite mit zunehmender Calcinationsdauer wächst.

## Ausführungsbeispiel

## Beispiele 1 bis 5

## Allgemeine Elektrolysebedingungen

In 100 ml Tetrahydrofuran (THF) mit einem Wassergehalt im Bereich von 0,5 bis 1 Gew.-% wurden 1 g Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) unter leichtem Erwärmen gelöst (40°C). Als Anode diente ein 20 × 40 mm großes Metallblech (Dicke: 1 mm) und als Kathode ein 20 × 40 mm großes Edelstahl- oder Titanblech (Dicke: 1 mm). Bei einem Stromdurchfluß von 10–50 mA wurde die Elektrolyse 12–18 Stunden aufrecht erhalten. Während der Dauer der Elektrolyse wurde Luft durch den Elektrolyten geleitet. Zusätzlich wurde der Elektrolyt gerührt. Die Elektrolyse muß bei 35–40°C durchgeführt werden, da unterhalb 35°C TBAB ausfällt. Bereits nach wenigen Minuten trübt sich die anfangs klare Lösung. Am Ende der Elektrolyse ließ man das Produkt in der Wärme absetzen und filtrierte anschließend mit einer Filternutsche (Schwarzbandfilter). Das Produkt wurde vom Filter gelöst und bei 100°C getrocknet. Phasenreinheit, Kristallitgröße und Kristallitgrößenverteilung wurden mittels Röntgenweitwinkeldiffraktometrie (XRD) untersucht.

## Beispiel 1

Herstellung von  $ZrO_2$ 

Als Anode wurde ein 1 mm dickes Reinzirkonblech (99,99%) eingesetzt. Das Experiment wurde wie vorstehend beschrieben durchgeführt. Zwischen den Elektroden wurde ein Stromfluß von 40 mA angelegt. Nach Aufarbeitung des Produktes erhielt man 1,5 g weißes Pulver. Die Röntgenuntersuchung ergab keine Bragg-Reflexe sondern ein flüssigkeitsähnliches Beugungsbild (Abb. 1). Zur Bestimmung der Teilchengröße wurde eine TEM-Aufnahme angefertigt. Hieraus ergab sich eine durchschnittliche Teilchengröße von 15 nm.

## Beispiel 2

Herstellung von amorphem  $Fe_2O_3$ 

Die Prozedur wurde analog Beispiel 1 unter Verwendung einer Eineisenanode (Stromfluß 35 mA) durchgeführt. Nach 12 Stunden konnten 1,2 g röntgenamorphes Pulver isoliert werden.

## Beispiel 3

Herstellung von amorphem  $TiO_2$ 

Die Prozedur wurde analog Beispiel 1 unter Verwendung einer Reintitananode (Stromfluß 40 mA) durchgeführt. Nach 12 Stunden konnten 1,7 g röntgenamorphes Pulver isoliert werden.

## Beispiel 4

Herstellung von amorphem  $Al_2O_3$ 

Die Prozedur wurde analog Beispiel 1 unter Verwendung einer Reinaluminiumanode (Stromfluß 45 mA) durchgeführt. Nach 16 Stunden konnten 1,1 g röntgenamorphes Pulver isoliert werden.

## Beispiel 5

Herstellung von amorphem  $MoO_3$ 

5 Die Prozedur wurde analog Beispiel 1 unter Verwendung einer Reinniobdänanode (Stromfluß 40 mA) durchgeführt. Nach 12 Stunden konnten 0,9 g röntgenamorphes Pulver isoliert werden.

## Beispiele 6 und 7

## Kathodische Abscheidung von Metallen aus Metallsalzlösungen mit in-situ Oxidation

10 15 Bei dieser Variante des Verfahrens umgeht man die anodische Auflösung einer Metallanode, indem eine Metallsalzlösung verwendet wird. Die Salze können als Chloride oder Nitrate eingesetzt werden, da diese in THF löslich sind. Als Elektroden werden Inertelektroden aus Platin (20 × 40 mm, 1 mm dick) eingesetzt. Analog zur ersten Variante werden die Metallkationen in Gegenwart von TBAB an der Kathode reduziert und durch gelösten Sauerstoff in-situ oxidiert. Während der Dauer der Elektrolyse wurde Luft durch den Elektrolyten geleitet. Zusätzlich wurde der Elektrolyt ge-  
20 25 röhrt.

## Beispiel 6

Herstellung von amorphem  $ZrO_2$ 

30 35 2 g  $ZrOCl_2$  wurden in 100 ml THF bei 50°C gelöst. Anschließend setzte man 1 g TBAB zu. Bei einer Stromdichte von 40 mA wurde die Elektrolyse 18 Stunden aufrecht erhalten. Danach wurde das erhaltene Produkt wie unter Beispiele 1 bis 5 beschrieben aufgearbeitet. Man erhielt 1,5 g röntgenamorphes Rohprodukt, welches durch thermische Behandlung auf die gewünschte Kristallitgröße kristallisiert werden kann.

## Beispiel 7

## Herstellung von amorphem Eisenoxid

40 Das Verfahren wurde analog Beispiel 6 durchgeführt. Als 45 Elektrolyt wurden 2 g  $FeCl_2$  in 100 ml THF eingesetzt. Es flossen 30 mA während einer Dauer von 16 Stunden. Das Ergebnis waren 2 g röntgenamorphes Rohprodukt.

## Beispiele 8 bis 10

## Kristallisationsversuche an amorphen Metalloxiden

50 55 Das in den Beispielen 1 bis 7 beschriebene Verfahren liefert immer röntgenamorphe Produkte. Zur Umwandlung der amorphen Rohprodukte in nanokristalline Oxide und zur Entfernung des Leitsalzes (TBAB) werden die Proben thermisch behandelt. Das Ziel ist es hierbei, durch die Calcinationsbedingungen die Kristallitgröße zu steuern. Angestrebte Größen zwischen 5 und 100 nm. Die Proben werden in einem Rohrofen bei einer Temperatur zwischen 400 und 1000°C calciniert. Die Temperdauer beträgt je nach Temperatur und Probenart zwischen 15 und 200 Minuten. Die entstehenden Verbrennungsgase werden mit einem Luftstrom entfernt.

## Beispiel 8

Kristallisation von  $ZrO_2$ 

0,3 g Rohprodukt wurden 30 Minuten bei 500°C behandelt. Das Endprodukt wurde mit XRD untersucht. Das Calcinerungsprodukt besteht aus phasenreinem kubischem Zirkonoxid mit einer volumengemittelten Kristallitgröße von 8 nm. Dieser Wert kann auch mittels Elektronenmikroskopie bestätigt werden. Das Produkt hat eine enge Kristallitgrößenverteilung (Abb. 2). Der  $\sigma$ -Wert betrug 1,29 (ein  $\sigma$ -Wert von 1,00 entspricht einem monodispersen System).

## Beispiel 9

## Kristallisation von Eisenoxid

Die Kristallisation von amorphem Eisenoxid läuft bereits bei einer Temperatur von 600°C mit ausreichender Geschwindigkeit ab. Durch Calcineren bei 600°C konnten folgende Kristallitgrößen erhalten werden:

Zeit (Minuten)	Kristallitgröße [nm]	
15	10	
30	45	25
120	>80	

## Beispiel 10

## Kristallisation von Aluminiumoxid

Zur Kristallisation von Aluminiumoxid werden sehr hohe Temperaturen benötigt. Unterhalb von 900°C konnte auch nach mehreren Stunden keine Kristallisation festgestellt werden. Erst bei 1000°C findet Kristallitbildung ( $\gamma-Al_2O_3$ ) und merkliches Kristallitwachstum statt. Nach einer Stunde bei 1000°C fand man Kristallite mit einer volumengemittelten Kristallitgröße von 10 nm.

## Beispiel 11

## Herstellung von nanokristallinen Metalloxiden ohne thermische Nachbehandlung

2 g  $FeCl_2$  wurden bei 40°C in 100 ml THF gelöst, und anschließend setzte man 1 g Tetraethylammoniumbromid (TEAB) zu. Die Lösung wurde bei 40 mA 8 Stunden elektrolysiert. Während der Dauer der Elektrolyse wurde Luft durch den Elektrolyten geleitet. Zusätzlich wurde der Elektrolyt gerührt. Das Rohprodukt wurde wie unter Beispielen 1 bis 5 beschrieben aufgearbeitet. Es blieben 1,8 g rotbraunes Eisenoxid zurück. Bei diesem Produkt sind bereits im Herstellungszustand Bragg-Reflexe zu beobachten (Abb. 3). Es handelt sich hierbei um die  $Fe_2O_3$ -Modifikation mit einer Kristallitgröße von 7 nm.

## Abbildungen

Abb. 1: Röntgendiffraktogramm von amorphem  $ZrO_2$ -Rohprodukt. Es sind keine Bragg-Reflexe vorhanden

Abb. 2: Röntgendiffraktogramm und Kristallitgrößenverteilung einer kalzinierten Zirkonoxidprobe.

Abb. 3: Röntgendiffraktogramm einer Eisenoxidprobe im Herstellungszustand. Ohne Kalzinieren wird eine nanokristalline Struktur erhalten.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung amorpher und/oder kristalliner Oxide von Metallen der dritten bis fünften Hauptgruppe oder der Nebengruppen des Periodensystems, die mittlere Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 500 nm haben, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem organischen Elektrolyten gelöste Ionen dieser Metalle in Gegenwart eines Oxidationsmittels unter Verwendung einer Kathode und einer Anode an der Kathode elektrochemisch reduziert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Elektrolyt ausgewählt ist aus Ketonen, Alkoholen, Ethern, Nitrilen und aromatischen Verbindungen.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Elektrolyt ausgewählt ist aus Aceton, Tetrahydrofuran, Acetonitril, Toluol und deren Mischungen mit Alkoholen.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Elektrolyt zusätzlich 0,01 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des organischen Elektrolyten und des Wassers, Wasser enthält.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Elektrolyt ein gelöstes Leitsalz enthält.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Elektrolyt eine Temperatur im Bereich von 30 bis 50°C hat.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel ausgewählt ist aus Sauerstoff, Wasserstoffperoxid, Peroxoverbindungen, Oxoanionen der Halogene Chlor, Brom oder Iod, bei denen das Halogen eine Oxidationsstufe zwischen +1 und +5 aufweist.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man zwischen Kathode und Anode eine elektrische Gleichspannung im Bereich von 1 bis 100 Volt anlegt.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man den Elektrolyten bewegt und/oder ihn mit Ultraschall durchstrahlt.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Anode verwendet, die dasjenige Metall enthält, dessen Oxid hergestellt werden soll.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man eine oder mehrere Anoden verwendet, die unterschiedliche Metalle enthält oder enthalten, deren Mischoxid hergestellt werden soll.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Salz desjenigen oder Salze derjenigen Metalle in dem Elektrolyten auflöst, dessen Oxid oder deren Mischoxid hergestellt werden soll.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man das entstandene Metalloid vom Elektrolyten abtrennt und trocknet.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man das getrocknete Metalloid bei einer Temperatur im Bereich zwischen 300 und 1200°C kalt.

ziniert.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

**- Leerseite -**

Abb.1

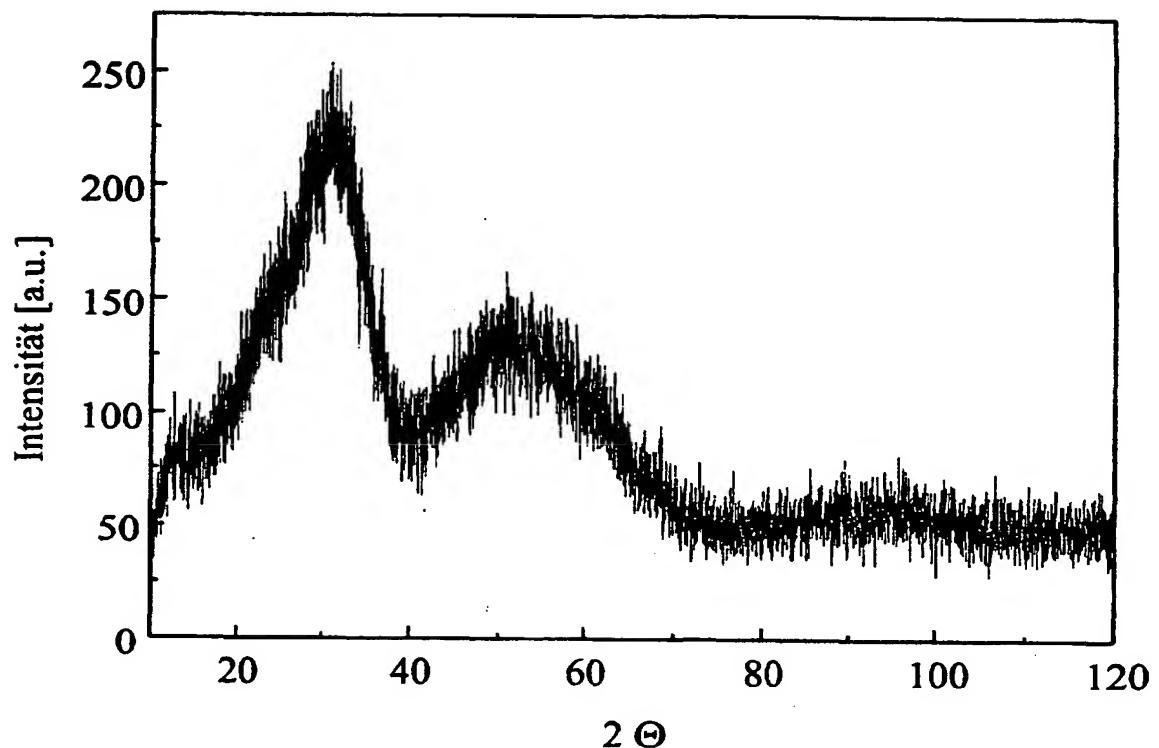


Abb.2

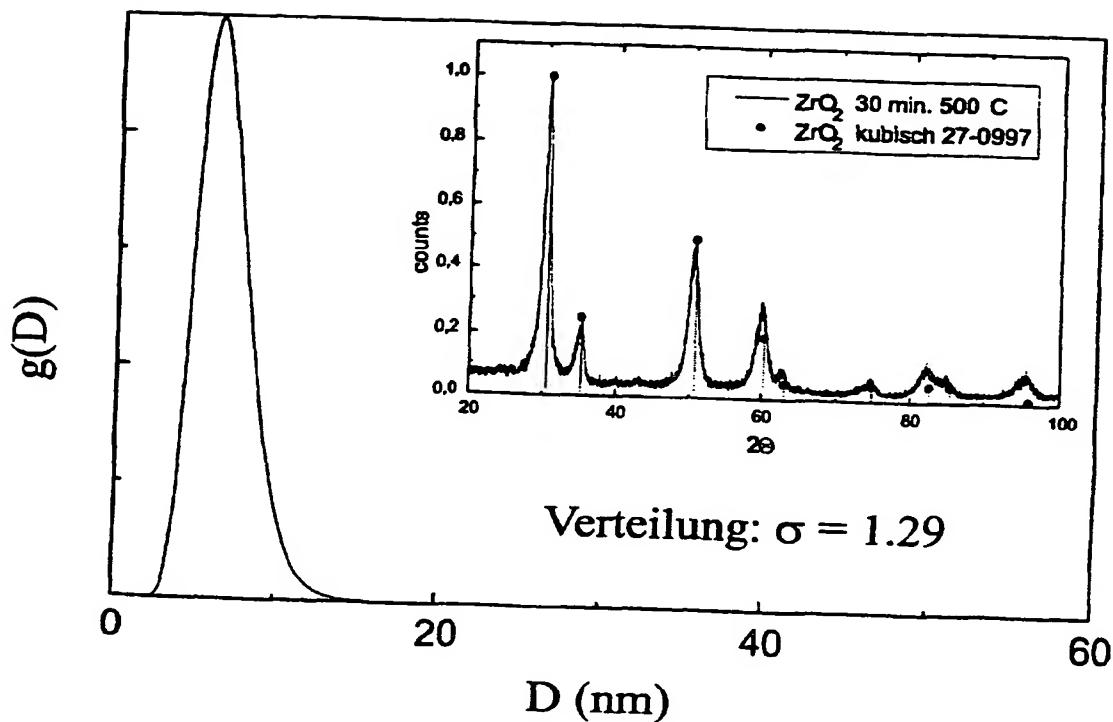
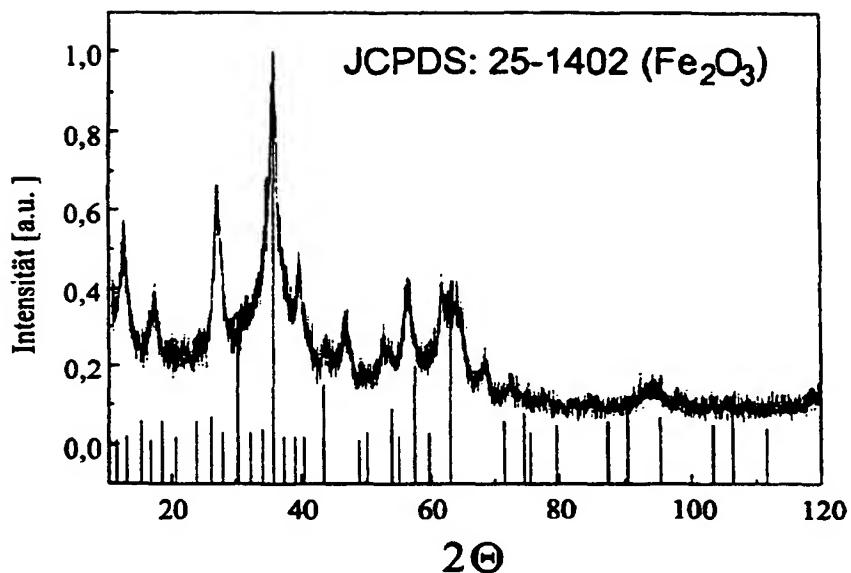


Abb.3



## Electrochemical Production of Amorphous or Crystalline Metal Oxides with Particle Sizes in the Nanometer Range

This invention relates to a process for the production of amorphous and/or crystalline oxides of metals of the third to fifth main group or the secondary groups which have mean particle diameters in the nanometer range. In the context of the invention, this is the range from about 1 to 5 about 500 nanometers. More particularly, the amorphous or crystalline metal oxides obtainable by the process according to the invention have particle diameters in the range from about 5 to about 100 nanometers. Metal oxides such as these may be used for various industrial applications: as dielectrics for miniaturized multilayer capacitors, as catalysts, as 10 additives in paints and cosmetics, as additives in plastics to stabilize them against thermal or photochemical decomposition and/or to modify their dielectric and/or magnetic properties and as polishes.

Metal oxides with particle diameters in the nanometer range may be obtained, for example, by dissolving alkoxides of the metals in a water-immiscible solvent, preparing an emulsion of the resulting solution in water using suitable surfactants, the emulsified droplets of the solvent having 15 diameters in the nanometer range, and hydrolyzing the metal alkoxides to the oxides. The disadvantages of this process lie in particular in the fact that the metal alkoxides are expensive starting materials, in the fact that 20 emulsifiers also have to be used and in the fact that the preparation of the emulsion with droplet sizes in the nanometer range is a complicated process step.

It is also known that metal particles (not metal oxide particles!) with a particle size below 30 nm can be produced by cathodically reducing 25 suitable metal salts in organic solvents or mixtures thereof with water in the presence of a stabilizer and optionally in the presence of a supporting



electrolyte. Instead of dissolving metal salts in the electrolyte, the metal ions to be cathodically reduced can also be dissolved by using anodes of the corresponding metals which dissolve during the electrolysis. One such process is described in **DE-A-44 43 392**.

5 In addition, **DE-A-44 08 512** describes a process for the electrolytic production of metal colloids in which one or more metals belonging to groups IV, VII, VII and I.b of the periodic system are anodically dissolved in aprotic organic solvents in the presence of a supporting electrolyte and cathodically reduced in the presence of stabilizers to colloidal metal  
10 solutions or redispersible metal colloid powders with a particle size below 30 nm. The supporting electrolyte and the stabilizer may be identical. If the cathodic reduction is carried out in the presence of suitable supports, the metal colloids are precipitated onto those supports.

In addition, according to **Chemical Abstracts Report 110:65662**,  
15 fine-particle zirconium oxide powder can be obtained by electrochemically producing a base in a solution of zirconyl nitrate, the zirconyl nitrate being hydrolyzed by the base with precipitation of hydrated zirconium oxide. Crystalline zirconium oxide can be obtained from the hydrated zirconium oxide by calcination. According to **Chemical Abstracts Report**  
20 **114:31881**, mixed oxides of iron, nickel and zinc can be produced by electrochemically precipitating a hydroxide mixture of those metals from metal salt solutions and calcining the isolated hydroxides to the mixed oxides.

The problem addressed by the present invention was to provide a  
25 new process for the production of amorphous and/or crystalline oxides of metals or mixed oxides of several metals which have mean particle diameters of about 1 to about 500 nm.

Accordingly, the present invention relates to a process for the production of amorphous and/or crystalline oxides of metals of the third to  
30 fifth main group or the secondary groups of the periodic system which have



mean particle diameters in the range from 1 to 500 nm, characterized in that, using a cathode and an anode, ions of those metals dissolved in an organic electrolyte are electrochemically reduced at the cathode in the presence of an oxidizing agent.

5 In this process, the mean particle diameter can be adjusted by varying the temperature of the electrolyte or the electrical voltage or current intensity or through the nature of the supporting electrolyte optionally used. The process is preferably carried out in such a way that the metal oxides obtained have mean particle diameters in the range from 5 to about 100  
10 nm.

Using this process, it is only possible to produce metal oxides which do not react with moisture to form hydroxides at a temperature below about 100°C. Accordingly, the process is not suitable for the production of oxides of alkali or alkaline earth metals. It is particularly suitable for the production  
15 of oxides of metals which are oxidized by atmospheric oxygen at temperatures below about 100°C. Where metals such as these are used, the process according to the invention may be carried out at temperatures below 100°C using air as the oxidizing agent. This enables the process to be carried out in an uncomplicated manner. The process is particularly  
20 suitable for the production of amorphous and/or crystalline oxides of Ti, Zr, Cr, Mo, Fe, Co, Ni and Al.

The organic electrolyte used is preferably a substance which is liquid at temperatures in the range from about -78°C to about +120°C at normal pressure. In one particularly preferred embodiment, a substance which is  
25 liquid at temperatures in the range from about 0 to about 60°C at normal pressure is used. The organic electrolyte is preferably selected from alcohols, ketones, ethers, nitriles and aromatic compounds, those which are liquid at temperatures in the ranges mentioned being preferred. Particularly suitable electrolytes are tetrahydrofuran, acetone, acetonitrile,  
30 toluene and mixtures thereof with alcohols.



Depending on the metal oxide to be produced, it can be favorable if the electrolyte contains small quantities of water. For example, the water content of the organic electrolyte may be in the range from about 0.01 to about 2% by weight and, more particularly, is in the range from about 0.05 5 to about 1% by weight, the percentages by weight being based on the total quantity of organic electrolyte and water.

Should the electrolyte not of itself have an adequate electrical conductivity or acquire an adequate electrical conductivity by dissolution in salts of the metals whose oxides are to be produced, it is advisable to 10 dissolve a supporting electrolyte in the electrolyte. The usual supporting electrolytes which are normally used to give the electrolytes mentioned an electrical conductivity sufficient for electrochemical processes may be employed. Suitable supporting electrolytes are, for example, electrolyte-soluble hexafluorophosphates, sulfonates, acetyl acetonates, carboxylates 15 and in particular quaternary phosphonium and/or ammonium salts with organic groups at the phosphorus or at the nitrogen. Preferred supporting electrolytes are quaternary ammonium compounds which bear aryl and/or alkyl groups at the nitrogen and which are preferably present as halides. A particularly suitable example is tetrabutyl ammonium bromide.

20 The process according to the invention is preferably carried out in a temperature range in which the supporting electrolyte is sufficiently soluble in the organic electrolyte. The process is preferably carried out in such a way that the organic electrolyte has a temperature in the range from about 30 to about 50°C. If tetrahydrofuran is used as the electrolyte and 25 tetrabutyl ammonium bromide as the supporting electrolyte, the process is preferably carried out at temperatures above 35°C, for example in the range from 35°C to 40°C.

30 The supporting electrolytes have the additional effect that they protect the oxide particles formed against agglomeration. A very narrow particle size distribution can be obtained in this way. As described in a



following Example, zirconium dioxide with a volume-averaged crystallite size of 8 nm, for example, can be produced in this way, the particle size distribution - expressed as the logarithmic normal distribution - having a sigma value of 1.29. If no importance is attached to a narrow particle size 5 distribution, there is no need to add the supporting electrolytes providing the electrolyte has an adequate electrical conductivity from the dissolved salts of the metal to be precipitated as oxide.

According to the invention, the metal oxides are formed by electrochemical reduction of the ions of the metals at a cathode in the 10 presence of an oxidizing agent. The easiest oxidizing agent to use is oxygen or air. Accordingly, oxygen or air is preferably used. In a preferred embodiment, therefore, the process is carried out by introducing air into the electrolyte during the electrochemical reduction of the metal ions. If desired, oxygen-enriched air or substantially pure oxygen may also be 15 introduced into the electrolyte. Other suitable but less preferred oxidizing agents are hydrogen peroxide, organic or inorganic peroxy compounds or oxo anions of the halogens chlorine, bromine or iodine where the halogen has an oxidation number of +1 to +5. However, if stronger oxidizing agents than atmospheric oxygen are used, it is important to ensure that there is no 20 peroxide formation with the electrolyte.

The electrical d.c. voltage between cathode and anode is preferably adjusted so that, for an anode area and a cathode area of 800 mm<sup>2</sup>, a current flow of the order of about 5 to about 100 mA and more particularly in the range from about 10 to about 50 mA occurs. Given a sufficiently 25 conductive electrolyte, this can be achieved by applying a d.c. voltage of about 1 to about 100 volts between the cathode and anode.

In a preferred embodiment, the electrolyte is vigorously agitated throughout the process. Thus can be done, for example, by stirring the electrolyte. In addition or alternatively, the electrolyte may be 30 ultrasonicated for this purpose. The advantage of electrolyte agitation



and/or ultrasonication is that the metal oxides formed do not adhere to the cathode and cover it with an insulating layer.

The ions of the metal or metals whose oxides or mixed oxides are to be produced can enter the electrolyte in various ways. For example, it is 5 possible to use an anode which contains the metal whose oxide is to be produced and which dissolves anodically during the production of the oxides. Accordingly, the anode may consist, for example, of the metal whose oxide is to be produced. Alternatively, an anode of an inert material coated with the metal whose oxide is to be produced may be used. In the 10 latter case, the corresponding metal separates anodically from the anode during the electrochemical production of the metal oxide.

In cases where it is desired to produce an oxide of only one metal, an electrode consisting solely of, or coated with, that metal is used. However, mixed oxides of various metals can also be produced by the 15 process according to the invention. In this case, either an anode consisting of, or coated with, these various metals may be used or, alternatively, several anodes each consisting of or coated with a different metal may be used. The alternative procedure has the advantage that different voltages may be applied between the cathode and the various anodes in order to 20 take account of the different solution potentials of the various metals.

However, the process according to the invention may also be carried out by using an inert anode and dissolving in the electrolyte a salt of the metal or salts of the metals of which the oxide or mixed oxide is to be produced. In this case, the salts selected must of course be sufficiently 25 soluble in the electrolyte used. Where tetrahydrofuran is used as the electrolyte, chlorides or nitrates of the particular metals, for example, are generally suitable.

A material which is inert under the electrolysis conditions selected is preferably used as the cathode material and optionally the anode material. 30 Suitable electrode materials are, for example, electrodes of platinum or



other platinum metals, gold, stainless steel, titanium or glassy carbon.

The oxides or the mixed oxides are obtained in X-ray amorphous or crystalline form, depending on the metal and the electrolysis conditions. Accordingly, they show either an X-ray diffractogram which resembles that of a liquid and has only a few broad maxima (X-ray amorphous, Fig. 1) or which consists of individual clearly contrasting X-ray reflexes (X-ray crystalline, Fig. 2, Fig. 3). The X-ray amorphous or X-ray crystalline metal oxides obtained are separated from the electrolyte either continuously or in batches, for example by continuous or discontinuous filtration or centrifugation. If necessary, the metal oxides separated from the electrolyte are washed, preferably with the organic solvent used as electrolyte, in order to remove any salt residues present. The metal oxides are then dried, for example at a temperature of 100°C.

If it is intended to produce crystalline metal oxides or mixed oxides and if they do not accumulate in the desired form during the electrolysis process, the metal oxides separated from the electrolyte may be thermally aftertreated. For example, they may be converted into an X-ray crystalline form by calcination at a temperature in the range from about 300 to about 1200°C and more particularly at a temperature in the range from about 400 to about 1,000°C. The calcination time will depend on the rate at which the amorphous oxides are converted into the crystalline oxides and may be, for example, between about 5 minutes and about 4 hours. Depending on the metal oxide selected, the size of the crystallites may increase with increasing calcination time.

25

### Example

#### Examples 1 to 5. General electrolysis conditions

1 g tetrabutyl ammonium bromide (TBAB) was dissolved with gentle heating (40°C) in 100 ml tetrahydrofuran (THF) with a water content of 0.5 to 1% by weight. A 20 x 40 mm metal plate (thickness 1 mm) was used as



the anode and a 20 x 40 mm stainless steel or titanium plate (thickness 1 mm) as the cathode. For a current flow of 10 to 50 mA, the electrolysis was maintained for 12 to 18 hours. Throughout the electrolysis, air was passed through the electrolyte. In addition, the electrolyte was stirred. The 5 electrolysis has to be carried out at 35 to 40°C because TBAB precipitates below 35°C. The initially clear solution turned cloudy after only a few minutes. On completion of the electrolysis, the product was allowed to settle in the heat and was then filtered with a nutsch filter (black band filter). The product was dissolved from the filter and dried at 100°C. Phase purity, 10 crystallite size and crystallite size distribution were investigated by X-ray wide-angle diffractometry (XRD).

Example 1. Production of ZrO<sub>2</sub>

A 1 mm thick pure zirconium plate (99.99%) was used as the anode. The experiment was carried out as described in the preceding Example. A current flow of 40 mA was applied between the electrodes. Working up of the product gave 1.5 g of a white powder. X-ray investigation did not reveal any Bragg reflexes, but a liquid-like diffraction pattern instead (Fig. 1). The particle size was determined from a TEM micrograph which 20 showed a mean particle size of 15 nm.

Example 2. Production of amorphous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

The procedure was carried out as in Example 1 using an iron anode (current flow 35 mA). After 12 hours, 1.2 g of an X-ray amorphous powder 25 were isolated.

Example 3. Production of amorphous TiO<sub>2</sub>

The procedure was carried out as in Example 1 using a pure titanium anode (current flow 40 mA). After 12 hours, 1.7 g of an X-ray 30 amorphous powder were isolated.



Example 4. Production of amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

The procedure was carried out as in Example 1 using a pure aluminium anode (current flow 45 mA). After 16 hours, 1.1 g of an X-ray 5 amorphous powder were isolated.

Example 5. Production of amorphous MoO<sub>3</sub>

The procedure was carried out as in Example 1 using a pure molybdenum anode (current flow 40 mA). After 12 hours, 0.9 g of an X-ray 10 amorphous powder were isolated.

Examples 6 and 7. Cathodic precipitation of metals from metal salt solutions with in-situ oxidation

In this variant of the process, the anodic dissolution of a metal anode 15 is avoided by using a metal salt solution. The salts may be used as chlorides or nitrates because they are soluble in THF. Inert electrodes of platinum (20 x 40 mm, 1 mm thick) are used as the electrodes. As in the first variant, the metal cations are reduced at the cathode in the presence of TBAB and oxidized in situ by dissolved oxygen. Throughout the 20 electrolysis, air was passed through the electrolyte. In addition, the electrolyte was stirred.

Example 6. Production of amorphous ZrO<sub>2</sub>

2 g ZrOCl<sub>2</sub> were dissolved in 100 ml THF at 50°C. 1 g TBAB was 25 then added. For a current density of 40 mA, the electrolysis was maintained for 18 hours. The product was then worked up in the same way as described in Examples 1 to 5. 1.5 g of X-ray amorphous crude product were obtained and can be crystallized to the required crystallite size by heat treatment.



Example 7. Production of amorphous iron oxide

The process was carried out as in Example 6. 2 g  $\text{FeCl}_2$  in 100 ml THF were used as the electrolyte. A current of 30 mA flowed for 16 hours. The result was 2 g of a X-ray amorphous crude product.

5

Examples 8 to 10. Crystallization experiments on amorphous metal oxides

The process described in Examples 1 to 7 always gives X-ray amorphous products. To convert the amorphous crude products into nanocrystalline oxides and to remove the supporting electrolyte (TBAB),  
10 the samples are heat-treated. The object of this is to control the crystallite size through the calcination conditions. Sizes of 5 to 100 nm are required. The samples are calcined in a tube furnace at a temperature of 400 to 1,000°C. The heat treatment lasts 15 to 200 minutes, depending on the temperature and nature of the sample. The combustion gases formed are  
15 removed by an air stream.

Example 8. Crystallization of  $\text{ZrO}_2$ 

0.3 g of crude product was treated for 30 minutes at 500°C. The end product was examined by XRD. The calcination product consists of  
20 phase-pure cubic zirconium oxide with a volume-averaged crystallite size of 8 nm. This value can be confirmed by electron microscopy. The product has a narrow crystallite size distribution (Fig. 2). The  $\sigma$ -value was 1.29 (a  $\sigma$ -value of 1.00 would correspond to a monodisperse system).

25 Example 9. Crystallization of iron oxide

The crystallization of amorphous iron oxide proceeds at a sufficient rate even at a temperature of 600°C. The following crystallite sizes were obtained by calcination at 600°C:



<u>Time (minutes)</u>	<u>Crystallite size [nm]</u>
15	10
30	45
120	> 80

5

Example 10. Crystallization of aluminium oxide

Very high temperatures are required for the crystallization of aluminium oxide. Below 900°C, no crystallization could be detected even after several hours. Crystallite formation ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and significant crystallite 10 growth only occur at 1,000°C. Crystallites with a volume-averaged crystallite size of 10 nm were found after one hour at 1,000°C.

Example 11. Production of nanocrystalline metal oxides without thermal aftertreatment

15 2 g FeCl<sub>2</sub> were dissolved in 100 ml THF at 40°C after which 1 g tetraethyl ammonium bromide (TEAB) was added. The solution was electrolyzed for 8 hours at 40 mA. Throughout the electrolysis, air was passed through the electrolyte. In addition, the electrolyte was stirred. The crude product was worked up as described in Examples 1 to 5, leaving 1.8 20 g of red-brown iron oxide. This product shows Bragg reflexes even in its production state (Fig. 3) and is the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modification with a crystallite size of 7 nm.

Examples 12 to 19.

25 Further experiments as set out in Table 1.

Test conditions and products

General conditions:

Anode: metal to be reacted; cathode: titanium

Electrolyte: 500 ml tetrahydrofuran with TBAB as supporting electrolyte (0.1

30 mol/l);



Electrolysis with air passed through the electrolyte, duration 24 - 48 hours, current flow ca. 50 mA;

Partial ultrasonication of the electrolyte.

In the case of crystalline products, the mean crystallite size D was  
5 determined from the line width of the X-ray diffraction using Scherrer's formula.



Table 1

Example No.	Anode	Current density (mA/cm <sup>2</sup> )	Ultrasonication	Product before calcination	After calcination (time/mins., temp.)	D (nm)
12	Mg	3	No	X-ray amorphous	30 mins., 500°C, MgO	27
13	Sn	3	No	X-ray amorphous	30 mins., 500°C, SnO <sub>2</sub>	5
14	Co	3	No	Crystalline	30 mins., 300°C, Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	11
15	Ni	3	No	X-ray amorphous	30 mins., 300°C, NiO 30 mins., 500°C, NiO	4 17
16	Cu	3	Yes	Crystalline, mixture of Cu(0), Cu(I), Cu(II)	30 mins., 500°C, CuO	
17	Zn	6	Yes	Crystalline ZnO	-	15
18	In	3	Yes	X-ray amorphous	15 mins., 500°C, In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19
19	V	3	Yes	X-ray amorphous	30 mins., 500°C, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	



## Drawings

Fig. 1.

X-ray diffractogram and crystallite size distribution of amorphous ZrO<sub>2</sub> crude product. No Bragg reflexes are present

Fig. 2.

X-ray diffractogram and crystallite size distribution of a calcined zirconium oxide sample.

Fig. 3.

X-ray diffractogram of an iron oxide sample in the production state. Without calcination, a nanocrystalline structure is obtained.



**CLAIMS**

1. A process for the production of amorphous and/or crystalline oxides of metals of the third to fifth main group or the secondary groups of the periodic system which have mean particle diameters in the range from 1 to 500 nm, characterized in that, using a cathode and an anode, ions of those metals dissolved in an organic electrolyte are electrochemically reduced at the cathode in the presence of an oxidizing agent.
- 5 2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the organic electrolyte is selected from ketones, alcohols, ethers, nitriles and aromatic compounds.
- 10 3. A process as claimed in claim 2, characterized in that the organic electrolyte is selected from acetone, tetrahydrofuran, acetonitrile, toluene and mixtures thereof with alcohols.
- 15 4. A process as claimed in one or more of claims 1 to 3, characterized in that the organic electrolyte additionally contains 0.01 to 2% by weight of water, based on the total quantity of organic electrolyte and water.
5. A process as claimed in one or more of claims 1 to 4, characterized in that the organic electrolyte contains a dissolved supporting electrolyte.
- 20 6. A process as claimed in one or more of claims 1 to 5, characterized in that the organic electrolyte has a temperature of 30 to 50°C.
7. A process as claimed in one or more of claims 1 to 6, characterized in that the oxidizing agent is selected from oxygen, hydrogen peroxide, peroxy compounds, oxo anions of the halogens chlorine, bromine or iodine where the halogen has an oxidation number of +1 to +5.
- 25 8. A process as claimed in one or more of claims 1 to 7, characterized in that an electrical d.c. voltage of 1 to 100 volts is applied between the anode and cathode.
9. A process as claimed in one or more of claims 1 to 8, characterized in that the electrolyte is agitated and/or ultrasonicated.
- 30 10. A process as claimed in one or more of claims 1 to 9, characterized



in that an anode containing the metal of which the oxide is to be produced is used.

11. A process as claimed in one or more of claims 1 to 9, characterized in that one or more anodes containing different metals of which the mixed oxide is to be produced is/are used.

5 12. A process as claimed in one or more of claims 1 to 9, characterized in that a salt of the metal or salts of the metals of which the oxide or the mixed oxide is to be produced is/are dissolved in the electrolyte.

13. A process as claimed in one or more of claims 1 to 12, characterized 10 in that the metal oxide formed is separated from the electrolyte and dried.

14. A process as claimed in claim 13, characterized in that the dried metal oxide is calcined at a temperature of 300 to 1200°C.



Replacement page

## CLAIMS

1. A process for the production of powder-form amorphous and/or crystalline oxides of metals of the third to fifth main group or the secondary groups of the periodic system which have mean particle diameters in the range from 1 to 500 nm, characterized in that, using a cathode and an anode, ions of those metals dissolved in an organic electrolyte are electrochemically reduced at the cathode in the presence of an oxidizing agent, the electrolyte being agitated and/or ultrasonicated.
- 10 2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the organic electrolyte is selected from ketones, alcohols, ethers, nitriles and aromatic compounds.
- 15 3. A process as claimed in claim 2, characterized in that the organic electrolyte is selected from acetone, tetrahydrofuran, acetonitrile, toluene and mixtures thereof with alcohols.
4. A process as claimed in one or more of claims 1 to 3, characterized in that the organic electrolyte additionally contains 0.01 to 2% by weight of water, based on the total quantity of organic electrolyte and water.
5. A process as claimed in one or more of claims 1 to 4, characterized 20 in that the organic electrolyte contains a dissolved supporting electrolyte.
6. A process as claimed in one or more of claims 1 to 5, characterized in that the organic electrolyte has a temperature of 30 to 50°C.
7. A process as claimed in one or more of claims 1 to 6, characterized 25 in that the oxidizing agent is selected from oxygen, hydrogen peroxide, peroxy compounds, oxo anions of the halogens chlorine, bromine or iodine where the halogen has an oxidation number of +1 to +5.
8. A process as claimed in one or more of claims 1 to 7, characterized in that an electrical d.c. voltage of 1 to 100 volts is applied between the anode and cathode.
- 30 9. A process as claimed in one or more of claims 1 to 8, characterized



in that an anode containing the metal of which the oxide is to be produced is used.

10. A process as claimed in one or more of claims 1 to 8, characterized in that one or more anodes containing different metals of which the mixed oxide is to be produced is/are used.

11. A process as claimed in one or more of claims 1 to 8, characterized in that a salt of the metal or salts of the metals of which the oxide or the mixed oxide is to be produced is/are dissolved in the electrolyte.

12. A process as claimed in one or more of claims 1 to 11, characterized 10 in that the metal oxide formed is separated from the electrolyte and dried.

13. A process as claimed in claim 12, characterized in that the dried metal oxide is calcined at a temperature of 300 to 1200°C.



**Translation of wording on drawings:**

Fig. 1:

Intensität = Intensity

Fig. 2:

kubisch = cubic

Verteilung = Distribution

Fig. 3

Intensität = Intensity

